República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) **PI 0411491-4 B1**

(22) Data do Depósito: 16/06/2004

(45) Data de Concessão: 01/03/2016

(RPI 2356)

(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE INTERPOLÍMERO DE LÁTEX (META)ACRÍLICO MODIFICADO DE SILANO E COMPOSIÇÃO DE INTERPOLÍMERO DE LÁTEX (META)ACRÍLICO MODIFICADO DE SILANO

(51) Int.Cl.: C08F 230/08; C08F 290/06; C08F 290/14; C08F 2/24

(30) Prioridade Unionista: 17/06/2003 US 10/463,897

(73) Titular(es): GENERAL ELECTRIC COMPANY

(72) Inventor(es): WEIZHEN CAI, WILLIAM B. HERDLE, JEFFREY A. COOKE, BRUCE A. WALDMAN

PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE INTERPOLÍMERO DE LÁTEX (META)ACRÍLICO MODIFICADO DE SILANO E COMPOSIÇÃO DE INTERPOLÍMERO DE LÁTEX (META)ACRÍLICO MODIFICADO DE SILANO

Esta é uma continuação em parte do pedido de patente americano de número de série 10/463,897, depositado em 17 de Junho de 2003.

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção se refere a copolímeros de látex (meta)acrílico e aos processos para a manufatura destes.

FUNDAMENTAÇÃO DA INVENÇÃO

[0002] Como ora empregada, a terminologia "(meta)acrílico" tem a intenção de significar "acrílico ou metacrílico".

[0003] Existe um número enorme de anterioridades relativas a copolimerização por radical livre de silanos insaturados com comonômeros orgânicos, em sistemas suportados em solvente assim como em sistemas suportados em água (*waterborne*). Apesar de não estarem completamente ausentes, os problemas relativos a durabilidade em prateleira e os problemas devidos aos altos níveis de incorporação do silano não são de importância excessiva nos sistemas não aquosos. Nos sistemas suportados em água, a maior parte da arte ignora as questões relativas a durabilidade em prateleira, ou então não se atem em fornecer grandes tempos de duração em prateleira, em particular quando estão envolvidas altas concentrações de silano. Para aplicações especializadas, estes sistemas podem ser empregados logo após a sua síntese. Os polímeros em dispersão aquosa (usualmente látex, látice e látices) são bem conhecidos. Algumas referencias gerais incluem:

- *Waterborne and Solvent Based Acrylics and their End user Applications*, editora *P. Oldring and P. Lam*, Volume 1 da *Surface Coatings Technology*, John Wiley e Sons, Nova York, 1997, especialmente o capítulo II, e;

- *Resins for Surface Coatings*, Volume 1, *Acrylics and Epoxies*, H. Coyard, P. Deligny e N. Tuck, John Wiley and Sons, Nova York, 2001.

[0004] Nestas referências são descritas as condições típicas de síntese, as técnicas do iniciador, os comonômeros, e as propriedades de uso final e as condições de aplicação.

[0005] Os látex podem ser fornecidos com propriedades superiores para uso em

coberturas, impermeabilização, e adesivos através da incorporação de alcoxi silanos organofuncionais no polímero. As propriedades superiores incluem resistência aos produtos químicos domésticos comuns e aos solventes, assim como a resistência das tintas látex à lavagem com agentes de limpeza domésticos. Nos impermeabilizantes, um impermeabilizante que pode ser obtido e que produz uniões que são resistentes ao ambientem, são flexíveis e não fluem após a cura local. Estas propriedades surgem da ligação cruzada das cadeias de polímero no látex após a aplicação e dispersão ou coalescência do látex. A inclusão de silanos fornece um mecanismo efetivo para a geração ou criação de polímeros de látex "aptos a formação de ligações cruzadas por si próprios" (*self-cross-linkable*), os quais não necessitam da adição de um agente formador de ligação cruzada em separado - isto é, eles formam sistemas em "pacote único", e não sistemas de "dois pacotes". Também existem químicas que não envolvem comonômeros contento silício os quais alcançam alguns benefícios dos sistemas de látex aptos a formação de ligações cruzadas por si próprios em um pacote único. As tecnologias baseadas em silício (silano) oferecem uma resistência superior contra a degradação por luz UV e contra o ambiente quando comparadas com a maioria das outras tecnologias.

[0006] Esta tecnologia - baseada em comonômeros de alcoxisilano - tem sido utilizada na prática em um certo grau durante anos destinada a um número limitado de aplicações de látex. Contudo, existem deficiências no que foi atingido até o momento, em particular com relação a combinação de boa estabilidade com ba temperatura de cura.

[0007] Primeiramente - os silanos de alcoxi são reativos em água. A hidrólise dos grupos alcoxi ligados ao silício, tais como os grupos metóxi ou etóxi, ocorre prontamente e produz um álcool livre, tal como metanol ou etanol. O que resta no átomo de silício após a hidrólise é um grupo -OH, por exemplo o silanol. A condensação de dois silanois para formar uma ligação Si-O-Si, com a liberação de água, é favorecida do ponto de vista termodinâmico. Infelizmente, a hidrólise e a condensação prematuras podem destruir um silano e formar um polímero de siloxano deste antes que este tenha a chance de ser incorporado no látex de uma forma uniforme e bem controlada durante a polimerização. A hidrólise e a condensação após a incorporação do silano pode causar a formação de uma ligação cruzada prematura nos polímeros de látex durante a estocagem, resultando na

solidificação e formação de gel do látex ou do produto contendo látex dentro do recipiente. Se acontece a formação de ligação cruzada dentro das micro partículas de látex, a formação de gel pode não ser aparente, mas as partículas não irão fluir conjuntamente e não irão coalescer após a aplicação. Isto pode gerar um lustro superficial reduzido (para as coberturas) ou filmes quebradiços que não apresentam integridade quando expostos aos solventes, ou impermeabilizantes com pouca integridade. Por outro lado, se este processo puder ser controlado, pode ser produzido um látex o qual emprega esta química para formar ligações cruzadas no sistema do polímero após a aplicação, assim gerando propriedades superiores.

[0008] Para algumas aplicações é possível aquecer o substrato após a aplicação de uma cobertura de látex contendo silano. O cozimento ou a "queima" dos artigos recobertos com tinta é bem conhecido. O calor pode ser utilizado para "ativar" a química do silano descrita, desde que a química possa ser mantida "latente" enquanto o sistema do polímero de silano modificado está armazenado em prateleira esperando ser usado. Contudo, o aquecimento emprega energia e alguns substratos podem não estar aptos a suportar o aquecimento. Podem ser empregados catalisadores, tais como ácidos, bases e compostos metálicos (estanho, derivados de titânio, etc.) para catalisar a reação. Isto é normalmente conseguido através do uso de um sistema de dois pacotes, o qual é menos desejável que um sistema de pacote único. Os sistemas de dois pacotes necessitam de controle da quantidade do aditivo, e podem ter uma vida útil ou vida após mistura muito limitada, após a adição do agente catalítico.

[0009] Existe o desejo de se ter um sistema de pacote único que cure sob condição ambiente após a aplicação e que, ao mesmo tempo, não reaja prematuramente durante a armazenagem. Em uso prático, um produto, tal como uma cobertura, deve permanecer estável durante a armazenagem por vários meses ou anos. Este é um objetivo extremamente difícil de ser atingido, devida as necessidades conflitantes de reatividade e de estabilidade. Qualquer solução que recaia no emprego de um silano extremamente não reativo, e que possa sobreviver a armazenagem devida a sua baixa reatividade, afronta o problema de como tornar um silano extremamente não reativo em reativo sob comando. Conseguir isto sem calor ou um catalisador é muito difícil.

[00010] Em alguns casos, o objetivo da estabilidade em prateleira e cura a temperatura ambiente em um sistema de pacote único pode ser alcançado através do emprego de concentrações de silano extremamente baixas. A taxa de condensação de dois silanois para formar um siloxano de cadeia cruzada é proporcional ao quadrado da concentração dos grupos silanol. (A equação da taxa é de segunda ordem em relação à concentração do silanol). Assim, a reação de condensação pode ser retardada através da redução da concentração do silano, e o efeito é muito forte devida a dependência do quadrado da concentração. Contudo, se alguém deseja obter um nível mais alto de propriedades e uma cura mais rápida do sistema após a sua aplicação, é desejável aumentar a concentração de silano acima dos níveis que são tipicamente estáveis através do uso de concentrações de silano muito baixas, isto é, acima de pequenas frações de um por cento em peso do polímero.

[00011] Conforme indicado, a tentativa de controlar a química que ocorre nos sistemas de polímeros de látex não é simples ou direta, com vários fatores que podem influenciar o resultado, incluindo:

1. Temperatura. As polimerizações são geralmente realizadas a altas temperaturas, tais como 60 a 65° C. A armazenagem pode ser a temperatura ambiente. A aplicação normalmente ocorre na ou próximo a temperatura ambiente, mas a cobertura aplicada pode ser aquecida.

2. Concentração de água. Apesar da concentração de água ser alta na fase aquosa – próxima a 55 moles por litro – esta será muito menor na fase oleosa. As taxas de hidrólise e de condensação são influenciadas pela concentração da água.

3. Solubilidade. Um silano hidrolisado, contendo silanois, é muito mais solúvel em água que um silano não hidrolisado. Um silano de vinila apresenta uma relação diferente entre os grupos polares e não polares que a de um silano com uma metacriloxipropila substituta no silício.

4. Estrutura química. Os silanos de vinila monoméricos tendem a ser mais reativos à hidrólise que os silanos com os mesmo grupos alcoxi, nos quais o silício não está diretamente ligado ao grupo vinila (insaturado). Uma vez polimerizado em um polímero orgânico, os grupos alcoxi do silício, o qual é derivado de um silano de vinila, e

que está, por sua vez, diretamente na espinha dorsal ou cadeia principal do polímero, irão apresentar uma reatividade reduzida devida a proteção ou ao encapsulamento (*shielding*) estérico resultante da complexa cadeia polimérica. O mesmo fator reduz a reatividade para a condensação assim como para a hidrólise. Em comparação, o silício derivado de um silano de metacriloxipropila está muito átomos distante da espinha dorsal, e a sua química é menos influenciada por fatoras estéreis.

5. Variáveis ambientais. Os fatores, tais como o pH e a concentração de grupos ácidos ou básicos ou de íons metálicos e de nucleófilos no reagente, irá influenciar a química do silano de formas diferentes, dependendo do tipo de silano, se está sendo considerada a hidrólise e/ou a condensação e similares.

[00012] A complexidade destas interações torna extremamente difícil prever os resultados de uma síntese antes de ser realmente realizada a reação e dos resultados serem testados.

[00013] Os silanos comercialmente disponíveis que podem copolimerizar através de polimerização de adição induzida por radical livre com comonômeros orgânicos de vinila ou acrílico, e que estão disponíveis com uma produção em quantidades suficientemente grandes para serem empregados, na prática, dentro de uma larga escala industrial, são tanto os silanos com função vinila quanto os silanos com função metacrilato. Um exemplo de um silano com função metacrilato é o metacriloxipropiltrimetoxisilano. Como uma classe, os silanos com função vinila são substancialmente menos caros por libra que os silanos de metacrilato.

[00014] Em uma forma de realização para uma larga escala industrial, os silanos com função vinila são empregados com um custo por grupo alcoxi silano (ou por silanol). Em outra forma de realização, podem ser empregados tanto os silanos de vinila de baixo custo por libra (com relação aos silanos de metacrilato) assim como o seu equivalente inferior em peso por grupo alcoxi silano, dentro de uma tecnologia comercialmente viável. Devida a natureza seletiva da reatividade da dupla ligação durante a copolimerização com monômeros vinila e metacrílico ou acrílico, os silanos de vinila podem copolimerizar prontamente com os monômeros vinila, tal como o acetato de vinila. Os monômeros de vinila não copolimerizam prontamente com as duplas ligações do (meta)acrilato e devem

ser empregados cuidados especiais para se obter uma incorporação uniforme de todos os monômeros vinila (sendo este um silano ou não) nos polímeros que consistem primariamente de monômeros de metacrilato ou de estireno. Contudo, para vários usos finais, podem ser empregados os comonômeros orgânicos de metacrilato ou de acrilato mais caros, uma vez que os polímeros resultantes tem uma durabilidade superior, melhor resistência a condições ambientais, temperaturas de transição vítrea mais altas, e outras propriedades superiores, mesmo na ausência dos comonômeros de silano.

[00015] Quando se considera a taxa de reação para incorporar o silano no polímero, deve-se também considerar a taxa de hidrólise do silano antes e após a incorporação no polímero de látex, como supra indicado. Em geral, os trialcoxivinilsilanos hidrolisam mais rapidamente que os (meta)acriloxialquiltrialcoxisilanos como monômeros livres. Uma vez que os silanos forma incorporados no polímero, o trialcoxi silano residual tenderá a ser menos reativo em relação à hidrólise e a condensação, devido ao encapsulamento ou proteção estéril que resulta da localização do silício na coluna vertebral do polímero.

[00016] Assim, e de forma geral, o problema a ser resolvido é o de como se obter um sistema de polímero (látex) em dispersão aquosa de silano modificado em um pacote único e estável em prateleira empregando comonômeros orgânicos de silanos de vinila com (meta)acrílicos, ao mesmo tempo em que se atinjam concentrações de silano bem acima de 1% em peso, de até 5% ou mesmo maiores, que cure à temperatura ambiente para um produto resistente a solventes e a compostos químicos, e que possa ser armazenado por um longo período de tempo, por exemplo de ao menos seis meses, sem a formação de ligações cruzadas prematuras com um grau suficiente para torna-lo substancialmente inútil para aplicações como coberturas.

[00017] A patente do Reino Unido GB 1.407.827 descreve um processo para a manufatura de dispersões aquosas de vinila livres de coagulação e estáveis apresentando uma adesão melhorada. Neste processo, (i) (a) um ou mais monômeros selecionados dentre ésteres de vinila de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido acrílico, e ésteres de ácido metacrílico, e opcionalmente até 25% em peso (com relação ao peso total do componente (i)) de um ou mais outros monômeros insolúveis em água, com insaturações olefínicas simples, ou (b) uma mistura de estireno e até 40% em peso (com relação à mistura) de

butadieno, é copolimerizada com (ii) de 0,3 a 5% em peso (com relação ao peso total do componente (i)) de um composto de silício de uma dada fórmula geral. A polimerização é conduzida a uma temperatura dentro da faixa de −15 a +100° C em uma fase aquosa, e na presença de um iniciador de radical livre solúvel em água e de um emulsificador e/ou colóide de proteção.

[00018] A patente americana número US 3.575.910 descreve copolímeros de silicone-acrilato, emulsões aquosas destes copolímeros, tintas de látex contendo estes copolímeros e artigos manufaturados apresentando uma cobertura contendo os copolímeros.

[00019] A patente americana número US 3.706.697 descreve que a polimerização em emulsão aquosa de acriloxialquil alcoxisilano, ésteres alquila acrílicos e opcionalmente outros monômeros vinila produz copolímeros que são curáveis a baixas temperaturas. O silano pode ser introduzido na polimerização após uma parte dos outros monômeros ser polimerizada. É dito que a cura por calor melhora a resistência a solventes dos filmes curados assim formados de látex e que os catalisadores de cura por silanol melhoram a taxa de cura.

[00020] As patentes americanas de números US 3.729.438 e US 3.814.716 descrevem polímeros de látex compreendendo uma dispersão de um inter polímero selecionado da classe que contém (A) um copolímero de vinil acetato e de silano hidrolisável em vinil e (B) um terpolímero de acetato de vinila, um éster, p. ex. éster acrílico, éster maleico, ou éster fumarato, e um silano hidrolisável em vinil, assim como os polímeros de ligação cruzada derivados destes. É dito que os polímeros de látex são úteis como coberturas protetoras de superfície e como veículos para as formulações de tintas.

[00021] A patente americana número US 5.214.095 descreve copolímeros de emulsões aquosas estáveis com a funcionalidade de ligação cruzada do silano controlável. Estes copolímeros são preparados através de um radical livre concorrente e polimerização em emulsão iniciada por um catiônico de ao menos um monômero iniciável por radical livre, ao menos um monômero precursor de siloxano linear, e ao menos um monômero siloxano bifuncional apresentando tanto um radical livre polimerizável quanto grupos funcionais silício. É dito que os copolímeros são úteis como coberturas curáveis, tintas, massas de calafetar, adesivos, não tecidos e composições cerâmicas e como

modificadores, auxiliares de processamento e aditivos para termoplásticos, colas e asfalto.

[00022] A patente americana número US 5.482.994 descreve polímeros látices que são composições formadas através da adição de um alcoxi silano insaturado e de um iniciador para um polímero de emulsão pré-formado. É dito que os polímeros de látices são úteis como coberturas protetoras de superfícies, adesivos, impermeabilizantes, e como veículos para as formulações de tinta.

[00023] A patente americana número US 5.599.597 descreve moldes de concreto reforçados ou não reforçados, por exemplo tubos de concreto, com resistência melhorada à corrosão por ácidos ou por resíduos ácidos, resistência melhorada à permeabilidade em relação à líquidos orgânicos e inorgânicos e estabilidade mecânica melhorada, produzidos através da moldagem por máquinas, por exemplo através de máquinas de moldagem por compressão ou em máquinas de extrusão ou em máquinas de compressão de tubos de concreto, e que permitem misturas de concreto plásticas viscosas duras de ligantes inorgânicos hidráulicos, de preferência cimento, agregados e água, sendo que, na preparação das misturas de concreto plásticas viscosas, ao final foi adicionado em um misturador positivo uma quantidade efetiva de uma dispersão aquosa de plásticos baseada em copolímeros resistentes à hidrólise e aniônicos de monômeros insaturados em relação ao etileno, a temperatura mínima de formação de filme (MFT) da qual está acima da temperatura de ajuste da mistura de concreto, de preferencia acima de 23° C.

[00024] A patente americana número US 5.932.651 descreve uma emulsão copolimerizando um particular formador de ligação cruzada, isto é, tanto um siloxano quanto um silazano, com um monômero orgânico. Pode ser formada uma emulsão apresentando partículas consistindo de cadeias de polímeros formadas a partir de monômeros orgânicos. Dependendo do formador de ligação cruzada e das condições de reação, estas cadeias de polímeros em emulsão tanto podem apresentar ligações cruzadas quanto ligações não cruzadas. As cadeias de polímeros com ligações não cruzadas podem ter formadas as ligações cruzadas em um ponto posterior, através da adição de um catalisador apropriado.

[00025] A patente americana número US 5.994.428 descreve copolímeros de núcleo fechado ou encapsulado de silano modificado e estáveis ao armazenamento,

compreendendo um polímero I formador de encapsulamento de a) de 70 a 95% em peso, com base no peso total do encapsulamento, de ésteres alquila acrílico e/ou metacrílico C1 a C10 dos quais de 20 a 80 por cento em peso apresentam uma solubilidade em água não superior a 2 g/L e de 80 a 20% em peso, com base em cada caso nos comonômeros a), apresentam uma solubilidade em água de ao menos 10 g/L, e b) de 5 a 30% em peso, com base no peso total do encapsulamento, de um ou mais monômeros solúveis em água e funcionais, insaturados em relação ao etileno, incluindo uma parte de 25 a 100% em peso, com base nos comonômeros b), de ácidos carboxílicos insaturados e um copolímero II de formação do núcleo de um ou mais monômeros c) do grupo de ésteres de vinila, ésteres mono- ou di- carboxílicos insaturados em relação à monoolefina, compostos vinilaromáticos, olefinas, 1,3-dienos e aletos de vinila, sendo que o encapsulamento não contém compostos de silano e o núcleo compreende um ou mais compostos de silano d) do grupo que consiste dos mercaptosilanos isolados ou em combinação com compostos de silício hidrolisáveis e insaturados com relação à olefina.

[00026] A patente americana número 6.130.287 descreve um copolímero em emulsão compreendendo um colóide de proteção e um componente silano funcionalizado o qual é de uma dada fórmula estrutural.

[00027] O WO 98/35994 descreve polímeros em emulsão que é dito apresentarem uma excelente combinação de resistência de bloqueio, resistência a pontos de água e resistência a pontos de etanol. Estes polímeros são feitos a partir de misturas de monômeros incluindo um monômero com um grupo altamente polar o qual inclui tanto um monômero carboxilatado quanto sulfonatado, ou ambos, um grupo apresentando um grupo silicone hidrolisável, e um monômero monofuncional que pode ser selecionado de modo a fornecer a temperatura mínima de formação de filme desejada. É dito que estes polímeros são úteis em aplicações de pintura e de cobertura.

[00028] A patente Européia publicada sob número EP 0 327 376 descreve copolímeros de ésteres de vinila e monômeros de silício, com níveis muito baixos de monômeros de silício, sendo que é dito serem especialmente apropriados como ligantes para tintas em emulsão, resultando em uma boa resistência aos agentes de limpeza. O viniltrimetoxisilano é copolimerizado com comonômeros orgânicos compreendendo ao

menos 40% de acetato de vinila. É esperada uma hidrólise total ou substancial dos silanos em silanois. O pH não é citado como uma variável crítica, e não são indicadas faixas de pH.

[00029] Bourne e outros, *J Coatings Technology*, 54:69-82, No. 684 (Janeiro de 1982), descreve as tentativas de se obter copolímeros de látex de silano modificado estáveis, a partir de uma variedade de monômeros orgânicos de acrilato e de metacrilato a partir da copolimerização com vários silanos alcoxi funcionais metacrilatos. Estas tentativas falharam. Foi tentada uma faixa de condições de pH com o acrilato de etila como o comonômero. As condições incluíam um inicio com pH 9 ou pH 7 e deixar o pH ser levado, assim como um pH de 9 ou sem ajuste de pH resultando na formação de gel (coagulação) durante a reação. Os testes feitos com o pH de 7 não coagularam durante a síntese. Contudo, mesmo estes preparados geraram níveis inaceitáveis de coágulos e estabilidade de encapsulamento inaceitável.

[00030] Marcu e outros, *Macromolecules*, 36:328-332 (2003) realizaram estudos extensivos empregando técnicas extraordinárias na tentativa de obter emulsão de polímeros de silano modificado estáveis. Estes autores tentaram copolimerizar viniltrietoxisilano com acrilato de butila. De forma a obter polímeros em emulsão estáveis, eles tiveram de recorrer ao uso da técnica de "mini-emulsão". Esta técnica envolvia a adição de hexadecano na mistura de reação para formar uma fase oleosa que poderia "proteger" o silano da hidrólise, mais o uso de ultra-som para se obter uma particionamento extremamente alto e agitação. O controle do pH é citado como sendo imperativo na literatura e é empregado em seu trabalho. Os experimentos foram realizados empregando um compensador (*buffer*) de bicarbonato de sódio de um mol % nos monômeros, a um pH de 6,5 (página 330, secção experimental). Mesmo com estas técnicas e empregando o esquema de reação de banhos de reação, eles não foram capazes de fazer com que o silano copolimerizasse através da polimerização com adição de radical livre com o acrilato de butila. Ao invés disto, as reações de hidrólise e de condensação da reação do viniltrietoxisilano produziram algumas formas de oligômero, as quais eventualmente reagiram com o polímero de látex orgânico, possivelmente por transesterificação ou por meio de algum outro mecanismo heterolítico. As reações de

controle realizadas sem a fase oleosa também prosseguiram, mas deram resultados pobres.

[00031] Cooke e outros, *Emulsion Polymerization with Hindered Silane Monomers*, apresentaram em *Silicones in Coatings III*, Barcelona, Espanha, 28 a 30 de Março de 2000, indicaram o uso de silanos altamente retardados com reatividade hidrolítica reduzida, tais como vinil-tri-isopropoxisilano e metacriloxipropil-tri-isopropoxisilano, com comonômeros acrilato ou metacrilato. Outros estudos com estes tipos de silanos foram reportados em *Silicones in Coatings IV*, em Guildford, Reino Unido, 30 a 31 de Maio de 2002. Neste trabalho, é descrito o uso de um compensador de bicarbonato de sódio e é declarado não ser necessária com os silanos de vinila, mas somente com os silanos de metacrilato. Este trabalho não envolve o viniltrietoxisilano.

[00032] Existem várias outras publicações e patentes assim como, por exemplo, uma revisão em *Silanes in Coatings Technology*, publicada no *Journal of the Oil and Colour Chemist's Association*, 79:539-550 (Dezembro de 1996). O grande número de publicações e de patentes desde os anos 70 atesta a dificuldade deste problema. Vários foram os avisos conflitantes acerca das condições, tais como o pH e as condições de reação, e muitos envolveram outros reagentes, outros comonômeros, e assim por diante, todos estes tendo o potencial de alterar o balanço complexo entre hidrólise, condensação e polimerização por radical livre em um sistema com uma fase aquosa e uma fase oleosa.

[00033] O quanto supra descrito é aqui incorporado como referência em sua totalidade.

SÍNTESE DA INVENÇÃO

[00034] É fornecido um látex (meta)acrílico modificado com um silano de vinila, p. ex. viniltrietoxisilano, sob condições específicas através de um novo processo e sintetizado para uma faixa específica de composição que é estável na armazenagem e que fornece sistemas de látex de auto cura que podem ser curados em filmes resistentes a solventes sem a adição de catalisador ou de calor.

[00035] Em uma forma de realização, a presente invenção é dirigida a uma composição a qual é um copolímero de látex de (meta)acrilato aquoso, modificado pela incorporação de um silano de vinila contendo grupos hidrolisáveis, tais como grupos

alcóxi, que pode ser curada a temperatura ambiente sem adição de catalisador após a aplicação sobre um substrato para dar origem a um objeto ou filme resistente a solventes e apresentando ligações cruzadas, e que seja estável por si só. Em uma forma de realização, o látex compreende ao menos cerca de 10% e até cerca de 60% de grupos alcoxi derivados do vinilalcoxisilano hidrolisado para liberar álcool durante a polimerização. Em outra forma de realização, o silano de vinila é um viniltrialcoxisilano, sendo que o meio alcoxi é etoxi ou n-propoxi.

[00036] Em outra forma de realização, a presente invenção é dirigida a um processo para a fabricação deste látex, que é no geral similar às polimerizações de látex conhecidas, mas é única pelo fato de que é mantida uma faixa específica de pH durante a polimerização, sendo que o silano de vinila é o viniltrietoxisilano com uma concentração de até 3% em moles, possivelmente tão grande quanto 5% em moles e maior que 0,5% em moles com relação a outros monômeros. Este processo deliberadamente hidrolisa alguns dos grupos alcoxi silanos para liberar álcool e para formar silanois, mas não produz um nível tão alto de silanois a ponto de tornar o sistema instável e não sobreviver disposto em prateleira.

[00037] Em contraste com a arte conhecida, a qual descreve o controle do pH durante a síntese dos látices contendo silano em várias referências conflitantes com vários sistemas de polímeros diferentes, e descrevendo a eliminação da hidrólise e/ou da condensação do silano, nesta invenção as reações de hidrólise do silano e outras reações do silano são controladas dentro de níveis específicos e desejados.

[00038] Mais em particular, a presente invenção é dirigida a um processo para a preparação de uma composição de interpolímero de látex (meta)acrílico de silano modificado em pacote único e estável em prateleira compreendendo a adição contínua de ao menos uma parte de uma mistura compreendendo ao menos 0,5 por cento em moles de um silano de vinila compreendendo grupos hidrolisáveis e até 99,5 por cento em moles de um monômero (meta)acrílico na água e um surfactante em um frasco de reação, sendo que dita adição é realizada na presença de um iniciador de polimerização e de um compensador ou *buffer* suficiente para manter o pH da reação em um nível de ao menos 6 durante toda a reação, ao mesmo tempo em que hidrolisa de cerca de 10 a cerca de 60%

dos grupos hidrolisáveis do silano de vinila.

[00039] Em outra forma de realização, a presente invenção é dirigida a uma composição de interpolímero de látex (meta)acrílico de silano modificado em pacote único e estável em prateleira preparada através do processo compreendendo a adição contínua de ao menos uma parte de uma mistura compreendendo ao menos 0,5 por cento em moles de um silano de vinila compreendendo grupos hidrolisáveis e até 99,5 por cento em moles de um monômero (meta)acrílico na água e um surfactante em um frasco de reação, sendo que dita adição é realizada na presença de um iniciador de polimerização e de um compensador ou *buffer* suficiente para manter o pH da reação em um nível de ao menos 6 durante toda a reação, ao mesmo tempo em que hidrolisa de cerca de 10 a cerca de 60% dos grupos hidrolisáveis do silano de vinila.

DESCRIÇÃO DAS FORMAS PREFERIDAS DE REALIZAÇÃO

[00040] A presente invenção em um aspecto se refere a um copolímero de látex (meta)acrílico aquoso, modificado pela incorporação de um silano de vinila contendo grupos hidrolisáveis, tais como grupos alcoxi, que podem ser curados à temperatura ambiente ou acima sem a necessidade da adição de um catalisador após a aplicação sobre um substrato, de modo a fornecer um objeto ou filme resistente a solventes e com ligação cruzada e que ainda é estável em prateleira por um longo período de tempo.

[00041] Como ora empregado, ser estável em prateleira significa permanecer estável por um longo período de tempo a temperatura ambiente. As composições estáveis em prateleira dos interpolímeros de látex de silano modificado mantém uma fração significativa de suas características de performance após armazenagem à temperatura ambiente. As características de performance incluem as ligações cruzadas à temperatura ambiente após a aplicação, resistência a solventes após a cura, e retenção pontual após um umedecimento natural ou acelerado.

[00042] Em uma forma de realização da invenção, a composição é estável em prateleira por ao menos um ano à temperatura ambiente após desgaste natural (ou em um equivalente teste de desgaste acelerado conhecido por aqueles que são peritos nas artes de polimerização e de formulações de látex). Em uma segunda forma de realização, esta é estável por mais de seis meses à temperatura ambiente com desgaste natural (ou

em um equivalente teste de desgaste acelerado). Em uma terceira forma de realização, esta é estável por mais de três anos à temperatura ambiente.

[00043] O processo da presente invenção compreende a copolimerização aquosa de monômeros acrilato e de um vinil alcoxi silano sob condições que são similares a, mas distintas do, convencional. A adição contínua do silano junto com outros comonômeros, de preferência desde o primeiro momento da reação, é necessária para incorporar parte do silano de vinila no polímero através de polimerização por radical livre. Se o silano de vinila não é continuamente adicionado, este não irá copolimerizar e poderá formar um copolímero de siloxano separado, o qual poderá ou não ser enxertado ou de qualquer forma reagir com o polímero orgânico durante o curso da reação. Como outra possibilidade, as duplas ligações da vinila podem não reagir até que todos os monômeros acrilato tenham hidrolisado. Neste ínterim, os silanos de vinila podem ser hidrolisados de modo a formar silanois condensáveis com os grupos vinila não reagidos e, por sua vez, um polímero ou oligômero condensado de siloxano. Isto causa uma indesejável e não uniforme incorporação do silano ou, em alguns casos, pode resultar em uma mistura física de dois materiais – um polímero orgânico e um polímero de siloxano, o que não é desejável.

[00044] Os silanos de vinila que podem ser empregados na realização prática da presente invenção incluem, mas não estão limitados a, vinilalcoxisilanos, especialmente os vinilalcoxisilanos nos quais o meio alquila do grupo alcoxi é primário, p. ex., viniltrietoxisilano, vinilmetildietoxisilano, vinil-tri-n-propoxisilano, vinil-tri-(metoxietoxi)silano e similares. Outros silanos de viniltri- e de dialcoxi podem ser empregados sob certas circunstanciais, mas o controle da reação para se obter o grau desejado de hidrólise parcial se torna mais difícil. Os silanos unicamente substituídos por grupos metóxi hidrolisam muito rapidamente e liberam metanol tóxico. Os silanos de alcoxi mais altos, isto é, acima de propoxi, hidrolisam muito lentamente para um uso conveniente. Os alcoxisilanos secundários, tais como nivil-tri-isoproxisilano, são definitivamente muito não reativos, como o são os alcoxisilanos terciários. Os silanos de butoxi, em geral, hidrolisam muito lentamente e causam odores indesejáveis devido ao butanol liberado. Em uma forma de realização, o silano é tanto o viniltrietoxisilano quanto

o vinilmetildietoxisilano. Em uma segunda forma de realização, o silano é o viniltrietoxisilano.

[00045] Pode ser empregada uma ampla gama de comonômeros acrílico e metacrílico comuns na arte na realização prática da presente invenção. Como referência, veja-se *Waterborne and Solvent Based Acrylic and their End user Applications and Resins for Surface Coatings*, Volume I, *Acrilics and Epoxies*, conforme supra, o qual também descreve os detalhes do processo, os comonômeros opcionais, os métodos de teste e os métodos convencionais de processamento que podem ser empregados. Os monômeros de estireno podem ser prontamente incluídos, uma vez que estes copolimerizam facilmente com os monômeros acrílicos, mas na em níveis suficientes para causar a deterioração das propriedades. Os materiais de estireno, contudo, são grandes absorventes de luz UV e podem reduzir a durabilidade à exposição externa. Opcionalmente, pode ser adicionado até 20 por cento em peso de um ou mais comonômeros orgânicos de vinila, tal como o acetato de vinila, o propionato de vinila, ou o neodecanoato de vinila (VEOVA™), mas de preferência com um nível baixo o suficiente para não gerar nenhuma deterioração significativa nas propriedades de durabilidade do produto final. Ainda podem se incluídos outros comonômeros com um pequeno grau, se desejado, desde que o sistema mantenha substancialmente suas características (meta)acrílicas.

[00046] No processo da presente invenção, um compensador, tal como o bicarbonato de sódio com um nível de cerca de 0,4% até cerca de 0,7% da fase aquosa, é empregado para manter o pH dentro da faixa acima de 6. Podem ser empregados níveis mais altos ou mais baixos do compensador no caso em que quantidades maiores ou menores de materiais ácidos ou básicos estejam presentes na reação. A reação tipicamente se inicia com um pH acima de 8, e após 15-20 minutos cai para uma faixa de 6 a 7, dentro da qual esta é mantida conforme o monômero é alimentado. Uma quantidade adicional de compensador pode ser adicionada durante a reação. Se a estabilidade em prateleira não é necessária para uma dada aplicação, quantidades aceitáveis de látices podem ser produzidas nas preparações que apresentam um pH menor que o destes níveis preferenciais.

[00047] Durante o processo de reação, parte do viniltrialcoxisilano, p. ex., o

viniltrietoxisilano, hidrolisa e pode ser determinada a quantidade de álcool liberada. Em uma forma de realização, o álcool liberado está acima de 10% e é menor que 60%. Em uma segunda forma de realização, com um nível de cerca de 19% a cerca de 48%, e pode variar de certa forma com a concentração do silano e com a estrutura conhecida.

[00048] A composição produzida é um polímero (meta)acrílico aquoso, no qual ao menos 1% em moles, de preferência de 1 a 5% em moles, mais preferencialmente de 3 a 5% em moles (aproximadamente de 7 a 9% em peso, dependendo dos outros componentes) do viniltrialcoxisilano tenha sido primariamente incorporado por copolimerização. Nos exemplos aqui descritos, com os comonômeros em particular empregados, 3% em moles do viniltrietoxisilano corresponde a 5,2% em peso.

[00049] A composição ainda pode ser caracterizada por sua capacidade de formar um filme resistente a solventes dotado de ligação cruzada quando aplicado a um painel metálico e deixado em repouso à temperatura ambiente por 7 dias. A capacidade de suportar ranhuras duplas de ao menos 75 ranhuras MEK (metila etila cetona) é uma medida da formação satisfatória de ligações cruzadas. Esta técnica está descrita na norma ASTM D 4752-87 e é bem conhecida pelos peritos na arte de coberturas.

[00050] O início da polimerização pode ser conduzida através dos métodos padrão conhecidos na arte, incluindo mas não limitado a iniciação redox, iniciação térmica, e combinações destas.

[00051] Exemplos de iniciadores de polimerização, especificamente iniciadores térmicos, incluem mas não estão limitados aos seguintes: peróxidos tais como hidroperóxidos, hidroperóxido de t-butila, peróxido de di-t-butila, peróxido de benzoila, hidroperóxido de benzoila, peróxido de 2,4-diclorobenzoila, e similares; compostos azo tais como azoisobutironitrila (AIBN); persulfatos inorgânicos tais como persulfato de potássio, persulfato de amônio, persulfato de sódio, etc.; peracetato de t-butila, peroxicarbonato de isopropila, e combinações destes.

[00052] Os iniciadores redox sã combinações de dois ou mais componentes os quais reagem quimicamente para formar radicais livres. Exemplos de combinações de iniciadores redox incluem, mas não estão limitados aos seguintes, e às suas combinações dentre estes:

- Persulfato-bisulfito: persultados tais como de sódio, de potássio e de amônio com agentes de redução tais como tiosulfato de sódio, metabisulfito de sódio, hidrosulfito de sódio, bisulfito de sódio, formaldeído de sódio (sulfoxilato) e opcionalmente um sal ferroso, p. ex., sulfato ferroso ou sulfato de amônio ferroso;

- Clorato-bisulfito: bisulfito de sódio e clorato de potássio;

- Peróxido-ferro: peróxido de hidrogênio, p. ex., hidroperóxido de t-butila e um sal ferroso, opcionalmente incluindo m agente de redução tal como o açúcar, p. ex., dextrose ou frutose, para regenerar os íons ferrosos;

- Persulfato-mercaptan: um persulfato, tal como o persulfato de sódio e um mercaptan tal como o mercaptan da lauril.

EXEMPLOS:

[00053] Os exemplos 1-13 foram conduzidos empregando o método de início com redox. Os exemplos 14-16 foram conduzidos através do método de início térmico.

[00054] Os exemplos empregam testes de envelhecimento acelerado conforme empregados pelos peritos na arte da formulação e da polimerização do látex, isto é, a armazenagem das amostras a elevadas temperaturas para simular longos períodos de estocagem a baixas temperaturas, tal como à temperatura ambiente. Uma correlação perfeitamente exata entre os resultados acelerados o os resultados à temperatura ambiente ou com as condições de uso no "mundo real" não é possível para todos os casos específicos possíveis; contudo, é usualmente aceito que um mês de armazenagem a 50º C em geral corresponde a aproximadamente um ano de armazenagem à temperatura ambiente, nominalmente a 23º C. Nos exemplos, os dados foram obtidos primariamente em relação às amostrar envelhecidas a 50º C.

[00055] A seguir é uma lista de dispositivos que podem ser empregados nos exemplos da invenção.

Dispositivos

- Frasco de reação de 800 mL com jaqueta (para preparados com 300 g)
- Circulador de fluido de aquecimento
- Termômetro
- Agitador superior

- Bomba medidora para a solução de monômero (Bomba a pistão FMI RP-G400)

- Bomba de seringa para a solução do iniciador (Bomba de infusão a seringa 22, da Harvard Aparatus)

[00056] Exemplos 1-13 Nestes exemplos foi empregado o método de iniciação por redox nos quais as reações forma conduzidas a uma temperatura entre 60 e 65º C, o qual em uma forma de realização, é a faixa de temperatura usada para o sistema de iniciador redox. Contudo, pode ser empregada qualquer temperatura na qual os métodos de iniciação podem ser usados de forma efetiva.

I. Reagentes e materiais

Metacrilato de metila (MMA)

Acrilato de butila (BA)

Ácido metacrílico (MAA)

Viniltrietoxisilano - Silquest® A-151 silano (disponibilizado pela General Electric Company)

Bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$)

Sulfato ferroso ($FeSO_4$)

Sulfoxilato de formaldeído de sódio (SFS)

Persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$)

Persulfato de amônio [$(NH_4)_2S_2O_8$

Hidroperóxido de t-butila, 70% em peso em água (t-BHPO-70)

IGEPAL® CA-897 (Rhodia)

ABEX® 2020 (Rhodia)

Água deionizada

II. Formulação empregada nos exemplos 1-13 (Baseada no total de 300 g)

A. Água, compensador opcional (bicarbonato de sódio), surfactante(s):

Água deionizada:	150 g
Compensador de bicarbonato de sódio	quantidades variadas
IGEPAL® CA-897	13,5 g

B. Monômeros

[00057] Os monômeros foram escolhidos nestes exemplos em particular para manter

um percentual constante de MAA, e uma relação constante entre MMA e BA, conforme o conteúdo de silano tenha sido variado. Não existem limitações implícitas no processo. Para cada 100 gramas de monômeros, foram empregadas as seguintes relações, apresentadas para permitir que as quantidades percentuais fossem facilmente vistas. Já que todas as sínteses usaram 125 gramas de monômero, as quantidades em peso devem ser multiplicadas por 1,25 para se calcular a quantidade de monômero carregada nos exemplos que se operam. Por exemplo, para cada 3% em moles de incorporação do silano, as quantidades de monômero empregadas deveriam ser 6,50 gramas de viniltrietoxisilano, 38,50 gramas de BA, 78,125 gramas de MMA e 1,875 gramas de MAA.

	Percentual em Moles (Peso) de silano desejado no copolímero			
	0% (0,0%)	1% (1,73%)	2% (3,5%)	3% (5,2%)
Viniltrietoxisilano	0 g	1,75 g	3,5 g	5,2 g
BA	32,5 g	31,9 g	31,5 g	30,8 g
MMA	66,0 g	64,8 g	63,6 g	62,5 g
MAA	1,5 g	1,5 g	1,5 g	1,5 g
Total	100 g	100 g	100 g	100 g

C. Iniciadores

$FeSO_4$ (0,15% em água)	1,20 g
$K_2S_2O_8$ (sólido)	0,9 g
SFS (2% em água)	9,0 g
t-BHPO-70	0,1 g

Nota: Todos os iniciadores devem ser preparados logo antes do uso.

III. Síntese - exemplos 1-13

[00058] 1. 150 mL de água deionizada foram adicionadas no frasco de reação de 800 mL com jaqueta, e 13,5 gramas do surfactante e da quantidade indicada de bicarbonato de sódio foram adicionados sob agitação suave. O conteúdo foi aquecido a 63º C com fluido a temperatura constante na jaqueta ao mesmo tempo em que o frasco era purgado com N_2. A cobertura de N_2 foi mantida durante o procedimento.

[00059] 2. O silano e os monômeros acrílicos (125,2 gramas no total) foram

misturados e transferidos para um funil de adição separado.

[00060] 3. Fio adicionado o iniciador, $FeSO_4$ (1,2 gramas, 0,15% aquoso) seguido do $K_2S_2O_8$ (0,9 g), sob agitação na solução do surfactante preparada na etapa 1. A agitação continuou por 5 minutos.

[00061] 4. A primeira parte do monômero foi adicionada ao frasco. Dez por cento da mistura de monômero preparada na etapa 2 (12,5 gramas) e 10% da solução de SFS (0,9 gramas) foram adicionados ao frasco de reação através de duas bombas separadas durante um período de tempo de um minuto. Foi comumente notada uma reação exotérmica. A reação foi deixada reagir a uma temperatura de 65° C por 15 minutos mantendo-se uma boa agitação. A temperatura de reação foi mantida dentro de 2-3 graus dos 65° C para as etapas 5-7.

[00062] 5. O restante da mistura de monômero (112,7 gramas) e um adicional de 70% da solução de SFS (10,5 gramas) foram continuamente alimentados através de bombas separadas por um período de tempo de três horas. Algumas vezes foi notada um leve aumento na viscosidade.

[00063] 6. A mistura de reação foi agitada por outros 30 minutos após os monômeros e esta parte do iniciador terem sido completamente adicionados.

[00064] 7. Neste ponto, o t-BHPO-70 (0,01 gramas), seguido do restante da solução de SFS (1,8 gramas) foram adicionados por um período de tempo de 30 minutos.

[00065] 8. O látex foi deixado para resfriar até a temperatura ambiente. O pH foi ajustado para 7,5 empregando uma solução de hidróxido de amônio (<10% aquoso). O látex foi filtrado empregando uma tela de nylon de 200 mesh.

IV. Resultados - Exemplos 1-13

Exemplos 1, 2, 3 e 4.

[00066] Os látices foram preparados de acordo com o procedimento geral, empregando 2% em moles de viniltrietoxisilano e a quantidade indicada de compensador.

[00067] Exemplo 1a e 1b. Esta preparação foi conduzida em duplicidade. Esta não envolveu o compensador, e o pH durante a reação foi deixado cair a partir do pH inicial de 4-5, rapidamente decrescendo dentro de 15 minutos a menos que um pH de 3 para as 3,5 horas adicionais do tempo de reação.

[00068] Exemplo 2. Esta preparação empregou 0,2 gramas de um compensador de bicarbonato de sódio (0,13% em fase aquosa). O pH durante a reação foi deixado cair a partir do pH inicial de 8,5, rapidamente caindo dentro de 15 minutos para um pH de 6,5 a 7, e ainda caindo de forma constante para um pH de 2-3 no final da reação.

[00069] Exemplos 3a e 3b. Estas preparações em duplicata usaram 0,25 gramas do compensador de bicarbonato de sódio (0,17% em fase aquosa). O pH durante a reação foi deixado cair a parir do pH inicial de 8,5, rapidamente decaindo dentro de 15 minutos para um pH de 6,5 a 7, e ainda decrescendo de forma constante para um pH de 3,5 (3a) e de 4 a 5 (3b) ao final da reação.

[00070] Exemplo 4. Esta preparação empregou 1,0 gramas de um compensador de bicarbonato de sódio (0,67% em fase aquosa). O pH durante a reação foi deixado cair a partir do pH inicial de 8,5, caindo suavemente dentro de 15 minutos para um pH de 8 a 8,5, e ainda caindo de forma constante para um pH de 6,5 no final da reação.

[00071] Os exemplos 1a e 1b mostraram uma performance aceitável nos testes iniciais após uma semana da preparação. Contudo, após um ano de armazenagem em prateleira, a performance deteriorou substancialmente.

[00072] O exemplo 2 rendeu uma performance aceitável nos testes logo após a feitura, mas mostraram uma notável deterioração após um ano.

[00073] Os exemplos 3 (a e b) e 4 mostraram uma excelente performance logo após a suas feituras e após um ano. Após um ano, a performance inicial levemente melhor do exemplo 3 tinha decaído e a performance do exemplo 4 era igual ou melhor. A 2% em moles (3,5% em peso) de viniltrietoxisilano, o fato de se ter evitado uma queda acentuada do pH durante a reação é suficiente para que se obtenha uma armazenagem aceitável por um ano à temperatura ambiente.

[00074] Exemplos 5, 6, 7 e 8. Os látices foram preparados de acordo com o procedimento geral, empregando 3% em moles de viniltrietoxisilano, e a quantidade indicada do compensador.

[00075] Exemplo 5. Esta preparação foi conduzida sem o compensador, e o pH durante a reação foi deixado cair a partir de um pH inicial de 4, rapidamente caindo dentro de 15 minutos, até menos que um pH de 3 para as 3,5 horas adicionais de reação.

[00076] Exemplo 6. Esta preparação empregou 0,15 gramas do compensador de bicarbonato de sódio (0,10% em fase aquosa). O pH durante a reação foi deixado cair a partir de um pH inicial de 8,5, caindo rapidamente dentro de 15 minutos até um pH de 6,5, e ainda mais caindo de forma constante para um pH de 2-3 até o final da reação.

[00077] Exemplo 7. Esta preparação empregou 0,2 gramas do compensador de bicarbonato de sódio (0,13% em fase aquosa). O pH durante a reação foi deixado cair a partir de um pH inicial de 8,5, caindo rapidamente dentro de 15 minutos até um pH de 5,5, e ainda mais caindo de forma constante para um pH de 2-3 até o final da reação.

[00078] Exemplo 8. Esta preparação empregou 0,5 gramas do compensador de bicarbonato de sódio (0,33% em fase aquosa) no início. O pH durante a reação foi deixado cair a partir de um pH inicial de 9, caindo rapidamente dentro de 15 minutos até um pH de 8, e ainda mais caindo de forma constante para um pH de 5-5,5 ao final de três horas da adição do monômero. Uma quantidade adicional de 0,3 gramas do compensador foi adicionada no ponto em que o pH era de 7-7,5 até o final da reação. A quantidade total do compensador foi de 0,8 gramas, 0,53% em fase aquosa.

[00079] Dentro das condições mais restritas das concentrações de silano mais altas (3% em moles versus 2% em moles), a capacidade dos sistemas que terminaram as suas reações com um pH substancialmente ácido, em fornecer uma boa durabilidade em prateleira e uma boa performance nos testes de cura a temperatura ambiente, foi reduzida quando comparada com as amostras feitas a partir de 2% em moles de silano.

[00080] Uma vez que a taxa de condensação do silanol é proporcional ao quadrado da concentração dos grupos silanol, a taxa de formação de ligações cruzadas prematuras em armazenagem (todas as outras coisas sendo iguais) deveria aumentar de uma relação de 9 (isto é, 3 ao quadrado) para 4 (isto é, 2 ao quadrado), isto é 225%. Apesar do exemplo 5 ser claramente inferior tanto no teste após a feitura quanto no teste de um ano, os exemplos 6, 7 e 8 foram todos aceitáveis nos testes logo após a feitura. É interessante notar que deixando painéis curar por 30, 40 ou 50 dias em condições de temperatura ambiente renderam uma resistência muito melhor aos solventes para o exemplo 8 que para os exemplos 6 e 7. Após um ano, o exemplo 8 foi claramente superior aos exemplos 5, 6 e 7.

[00081] Exemplos 9 e 10. Os látices foram preparados de acordo com o procedimento geral, empregando 3% em moles do viniltrietoxisilano, e a quantidade indicada do compensador. O exemplo 10 foi preparado em duplicata, como 10a e 10b.

[00082] Exemplo 9. Esta preparação foi conduzida sem o compensador, e o pH durante a reação foi deixado cair a partir de um pH inicial de 1,64. Após 15 minutos o pH foi de 1,54 para 1,69. Após uma hora da adição do monômero o pH era de 1,26, e este permaneceu fortemente ácido por todo o restante da reação.

[00083] Exemplos 10a e 10b. Estas preparações em duplicata usaram 0,65 gramas do compensador de bicarbonato de sódio (0,43% em fase aquosa). O pH durante a reação foi deixado cair a parir do pH inicial de 9, rapidamente decaindo dentro de 15 minutos para um pH de 6,5, e mantido entre 6 e 6,5 pelo restante da reação.

[00084] Os testes a temperatura ambiente não foram realizados sobre estas amostras recém feitas ou após um ano de armazenagem. Após 21 meses de armazenagem, 10 e 10b mostraram uma superioridade substancial nos testes de ranhura MEK. Após 33 meses de armazenagem, a superioridade ainda era clara, apesar de que os filmes dos exemplos 10a e 10b estavam quebradiços e fragmentados no teste de gel. Foi obtida uma durabilidade em prateleira de ao menos 21 meses.

[00085] Exemplo 11. Um látex foi preparado de acordo com o procedimento geral, empregando somente 0,5% de viniltrietoxisilano e sem o compensador. O perfil do pH não foi medido, mas era similar àquele dos exemplos 1, 4 e 9, uma vez que foi seguido o mesmo procedimento. A mistura de reação era substancialmente ácida.

[00086] Os dados foram obtidos do exemplo 11 tão logo fabricado e após 30 meses. O látex não estava excessivamente dotado de ligações cruzadas nos 30 meses, como ficou evidenciado através de uma amostra coerente após a extração, mas mostrou somente 49% de gel e somente 50 ranhuras MEK após 7 dias no ambiente.

[00087] A amostra após a feitura também mostrou uma baixa resistência a solventes, com 7 dias: somente 15 ranhuras MEK e de 2 a 3 no teste localizado MEK. Estes resultados mostram que podem ser produzidos sistemas estáveis, apesar de que com propriedades pobres, através da redução da quantidade de silano. Este conjunto de propriedades pode ser suficiente para algumas aplicações, mas o filme curado não é

substancialmente resistente aos solventes. Não foi incorporado silano suficiente.

[00088] Exemplo Comparativo 1. Um látex foi preparado sem o compensador e sem o silano. Os testes após a feitura mostraram somente 10 ranhuras MEK após 7 dias em ambiente, e os resultados dos testes localizados foi de somente 1 para a acetona e os testes MEK a 7 dias. As amostras envelhecidas não foram testadas, mas não se espera uma alteração no valor, uma vez que não foi formada no látex um mecanismo químico de auto formação de ligações cruzadas.

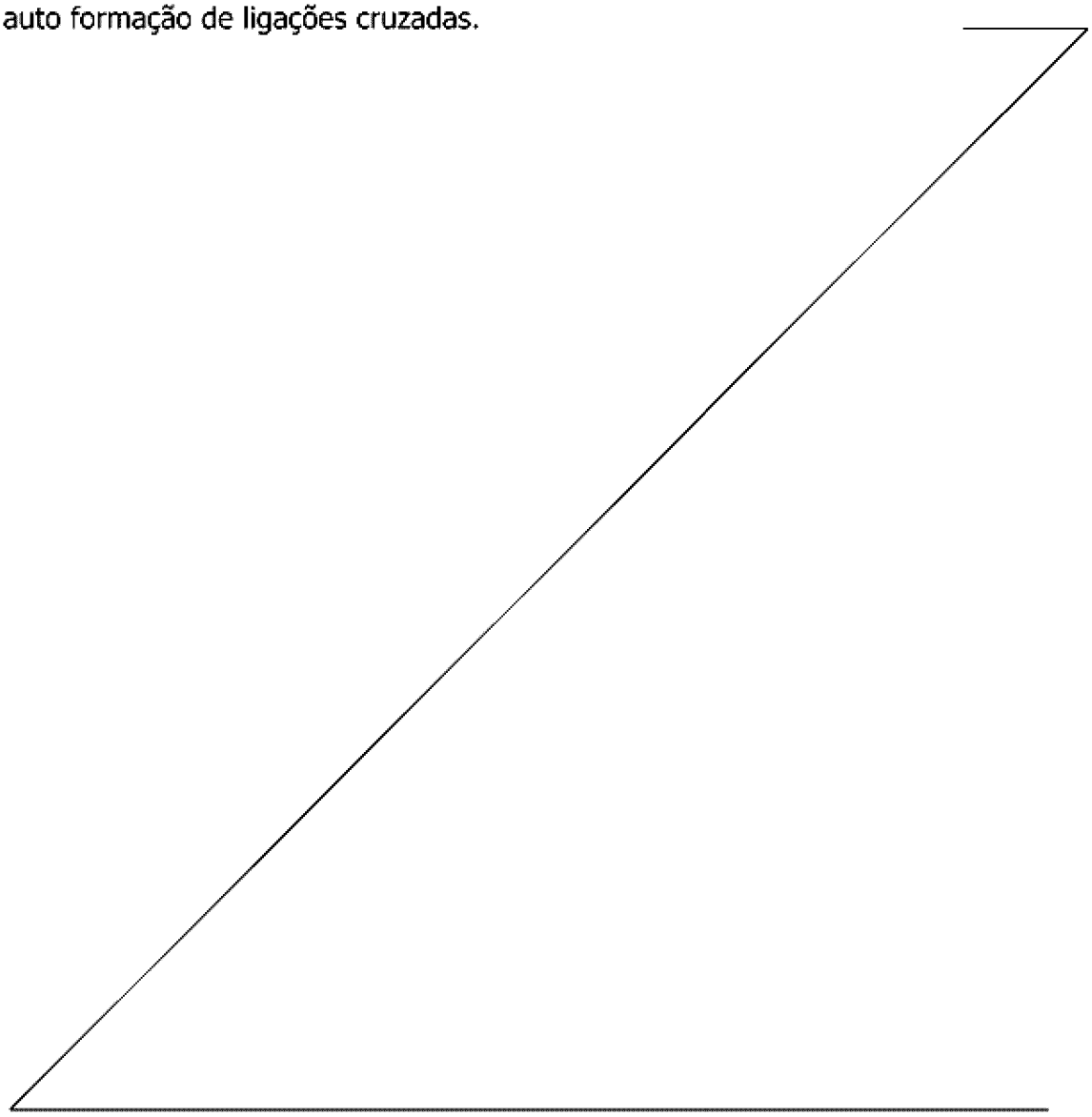

Tabela 1. Dados de Preparação e de Testes dos Exemplos 1 a 11 e do Exemplo Comparativo 1 - Tabela 1A-A

Exemplo	Comparação	Compensador	Compensador	Perfil de pH - pH medido no tempo t em minutos						% ROH liberado	Coagulação
	% em moles do silano	NaHCO3 % em peso em fase aquosa	NaHCO3 gramas em fase aquosa	T=5	T=20	T=60	T=140	T=200	T=200 a 260+		Peso %
Comp 1	Sem silano	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-
1a	2% A-151	0	0	4-5	3-2	2-3	-	-	-		2%
1b	2% A-151	0	0		3,0	2-3	-	-	-	41%	2%
2	2% A-151	0,13	0,2	8,5	6,5-7	5-4,5	4,0	2-3	2-3	-	3%
3a	2% A-151	0,17	0,25	8,5	6,5-7	5,0	5,0	5-4	4-3,5	-	3%
3b	2% A-151	0,17	0,25	8,5	7,0	5,5	5,5-5,0	5,0	5-4	-	1%
4	2% A-151	0,67	1,0	8,5	8-8,5	7-7,5	6,5-7	6,5	6,5	29%	3%
5	3% A-151	0	0	4	3	<3	-	-	-	62%	4%
6	3% A-151	0,13	0,2	8,5	5,5-6	5	4	3	2-3	-	2%
7	3% A-151	0,10	0,15	8-8,5	6,5	5	4,0	2-3	2-3	48%	1%
8	3% A-151	0,53	0,5 então +0,3	9	8	6,5-6	6	5,5-5	7-7,5	29%	2%
9	3% A-151	0	0	1,64	1,54-1,69	1,26	-	-	-	-	3%
10a	3% A-151	0,43	0,55	9	6,5	6-6,5	6	6	6-6,5	-	2%
10b	3% A-151	0,43	0,65	8,6-9	7-8,2	8,1-5,4	5,4	5,6	6,3	-	1%
11	0,5% A-151	0	0	-	-	-		-	-	-	1%

Tabela 1. Dados de Preparação e de Testes dos Exemplos 1 a 11 e do Exemplo

Comparativo 1 - Tabela 1A-B Dados da Cura a temperatura ambiente em preparados de látex frescos

Exemplo	Idade do SAL	Cozimento	Ranhuras MEK	Ranhuras MEK	Ranhuras MEK	Teste local		Conteúdo de gel
	meses		7 dias	30 dias	40 dias	Acetona, 7 dias	MEK, 7 dias	%
Comp 1	0	nenhum	10	-	-	1	1	
1a	0	nenhum	80	-	500	4	4	80,4
1b	0	nenhum	80	-	200*	4	4	83
2	0	nenhum	70	-	-	4-5	4-5	79,8
3a	0	nenhum	50	-	-	4-5	4	71,2
3b	0	nenhum	40	-	-	5	5	69,2
4	0	nenhum	90	-	-	4	4	71,9
5	0	nenhum	60	60	60	4	1,3-4	83,9
6	0	nenhum	70	140	200	4-5	4	82
7	0	nenhum	85	220	230	4-5	4-5	81,9
8	0	nenhum	100	400	650	4-5	4-5	76
9	0	nenhum	-	-	N dados	-	-	-
10a	0	nenhum	-	-	-	-	-	-
10b	0	nenhum	-	-	-	-	-	-
11	0	nenhum	15	-	-	-	2-3	56,6

*Quinze dias, não quarenta dias

Tabela 1. Dados de Preparação e de Testes dos Exemplos 1 a 11 e do Exemplo Comparativo 1 - Tabela 1A-C. Dados da Cura a temperatura ambiente em preparados de látex com 12 meses de idade

Exemplo	Idade do SAL	Cozimento	Ranhuras MEK	Teste local		Conteúdo de gel
	meses		7 dias	Acetona, 7 dias	MEK, 7 dias	%
Comp 1	10	-	11	1	1	
1a	12	nenhum	10	3-4	3	(Quebradiço)
1b	12	nenhum	18	4	3-4	92,4 (quebradiço)
2	12	nenhum	40	4	4	94,6
3a	12	nenhum	90	4	4-5	94,7
3b	12	nenhum	130	4	4-5	97,5
4	12	nenhum	110	4	4-5	94,5
5	11	nenhum	16	3	1	(Quebradiço)
6	11	nenhum	40	4	4	(Quebradiço)
7	11	nenhum	40	4	4-5	(Quebradiço)
8	11	nenhum	130	4	4-5	95
9	-	-	-	-	-	-
10a	-	-	-	-	-	-
10b	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-

Tabela 1. Dados de Preparação e de Testes dos Exemplos 1 a 11 e do Exemplo Comparativo 1 - Tabela 1A-D. Dados da Cura a temperatura ambiente em preparados de látex com 21 meses de idade

Exemplo	Idade do SAL	Cozimento	Ranhuras MEK			
			2 dias	7 dias	30 dias	40 dias
	meses					
Comp 1	-	-	-	-	-	-
1a	"	"	"	"	"	"
1b	-	-	-	-	-	-
2	"	"	"	"	"	"
3a	-	-	-	-	-	-
3b	"	"	"	"	"	"
4	"	"	"	"	"	"
5	"	"	"	"	"	"
6	"	"	"	"	"	"
7	"	"	"	"	"	"
8	"	"	"	"	"	"
9	21	nenhum	-	10	-	150
10a	21	nenhum	"	210	"	350
10b	21	nenhum	-	120	-	350
11	"	"	"	"	"	"

Tabela 1. Dados de Preparação e de Testes dos Exemplos 1 a 11 e do Exemplo Comparativo 1 - Tabela 1A-B Dados da Cura a temperatura ambiente em preparados de latex frescos

Exemplo	Idade do SAL	Cozimento	Ranhuras MEK		Teste local			Conteúdo de gel	Notas
	meses		2 dias	7 dias	Acetona 1 dia	Acetona, 7 dias	MEK, 7 dias	%	
Comp 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1a	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1b	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3a	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3b	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	33	nenhum	7	11	1	3	1	quebradiço	Viscosa
10a	33	nenhum	30	130	4	4-5	4	quebradiço	Viscosa
10b	33	-	-	-	-	-	-	-	Muito viscosa
11	33	nenhum		50	-	4-5	5	49	

Tabela 1B. ID e Performance do Látex como Exemplo de Controle para SAL - Tabela 1B-A

Composição	Compen-sador	Idade do látex	Conteúdo de gel na cobertura %	Ranhuras MEK		Teste local			
		Meses	Cozido a 120º C, 20 min	Cozido 120º C	RT	MEK cozido	Acetona Cozido	MEK, RT	Acetona RT
Látex acrílico (sem silano)	0	0	-	10	6	1	1	1	1
Látex acrílico (sem silano)	0	0	-	20	-	-	-	-	-

Tabela 1B-B

Composição	Compensador	Idade do látex	Conteúdo de gel na cobertura %	Ranhuras MEK
		Meses	Cozido a 120ºC, 20 min	Cozido 120º C
Látex acrílico (sem silano)	0	-	-	-
Látex acrílico (sem silano)	0	2	0	7

Tabela 1B-C

Composição	Compen-sador	Idade do látex	Conteúdo de gel na cobertura %	Ranhuras MEK		Teste local			
		Meses	Cozido a 120º C, 20 min	Cozido 120º C	RT	MEK cozido	Acetona Cozido	MEK, RT	Acetona RT
Látex acrílico (sem silano)	0	0	-	10	6	1	1	1	1
Látex acrílico (sem silano)	0	0	-	20	-	-	-	-	-

[00089] Exemplos 12 e 13. Nos exemplos 1 até 10 a hidrólise excessiva do silano de alcoxi para liberar álcool durante a preparação do látex produz um látex que pode ser aceitável quando feito, mas que deteriora quando armazenado, provavelmente pela formação prematura de ligações cruzadas. Contudo, se o silano não hidrolisa totalmente durante a preparação do látex, as propriedades irão se desenvolver muito mais vagarosamente, se for o caso, com a aplicação. Estes exemplos foram sintetizados empregando um silano de vinila diferente, o tri-isopropoxisilano de vinila, o qual permite muito menos hidrólises devida a sua estrutura. Apesar de não ser perfeitamente comparável em todas as suas formas com os exemplos de 1 a 10, os dados realmente fornecem uma forte indicação de que existe um limite mais baixo para a quantidade de hidrólise que deve ocorrer durante a síntese. Em particular, um filme formado a temperatura ambiente que foi curado somente a 4% de gel gera propriedades pobres, e corresponde à hidrólise de somente 19% do álcool disponível. Mesmo após o cozimento para forçar a cura, o conteúdo de gel de 65% era leve, indicando pouca formação de ligações cruzadas.

[00090] Exemplo 12. Um látex foi preparado de acordo com o procedimento geral, empregando 3% em moles de tri-iso-propoxisilano de vinila, ao invés do viniltrietoxisilano, e sem o uso do compensador. O perfil do pH não foi medido, mas era similar ao dos exemplos 1, 4 e 9, uma vez que foi seguido o mesmo procedimento. A mistura de reação era substancialmente ácida.

[00091] Exemplo 13. Esta preparação também empregou o tri-iso-propoxisilano de vinila e empregou 0,22 gramas do compensador de bicarbonato de sódio (0,15%) em fase aquosa. O pH durante a reação foi deixado cair desde um valor inicial do pH de 8,5, rapidamente dentro de 15 minutos para um pH de 6,5, e então decaindo constantemente até um pH de 2-3 ao final da reação. A performance pobre à temperatura ambiente foi melhorada através do cozimento, mas os testes de ranhura MEK foram apenas aceitáveis mesmo após o cozimento. O exemplo 12, mais completamente hidrolisado, curou a temperatura ambiente e rendeu boas propriedades quando cozido.

Tabela 2 - Correlação entre o grau de hidrólise e as propriedades do látex acrílico curado e modificado por silanos de vinila.

Exemplo No.	Compensador	Silano hidrolisado em látex	Conteúdo de gel do filme de cobertura, %		Ranhuras MEK
	Gramas e % em fase aquosa	%	Cozido a 120º C, 20 min.	Cura R.T	Cozido 120º C
5	Nenhum	62	Muito quebradiço para filme	84	900
6	0,15g 0,1%	48	88	82	1000
8	0,8g 0,53%	29	87	80	600
12	Nenhum	63	88	84	350
13	0,22g 0,15%	19	65*	4*	60

* O gel no Exemplo 13 após cozimento a 120º era um gel leve, indicando uma rede formada de modo incompleto.

[00092] Em uma forma de realização da invenção, conforme ilustrada nas tabelas, uma faixa aceitável de hidrólise para os látex desta composição geral, e com um silano de vinila como o componente silano, é maior que 19% de hidrólise de modo a fornecer propriedades aceitáveis na cura a temperatura ambiente. Em outra forma de realização da invenção, e para os materiais contendo o viniltrietoxisilano, o limite superior é menor que cerca de aproximadamente 62% (exemplo 5).

[00093] Exemplos 14-16 - Solução com Iniciação Térmica. Todos os exemplos supra foram conduzidos através do uso de uma "iniciação redox" para formar a dispersão de polímeros (látices). A iniciação redox é uma técnica comum, mas a "iniciação térmica" é uma outra solução para a forma de realização da invenção. Nos exemplos 14-16, foi demonstrada a iniciação térmica e os resultados são apresentados nas tabelas T-1 e T-2.

[00094] I. Formulação empregada nos exemplos 14-16 (Baseada no total de 300 g)

[00095] A. Água, compensador opcional (bicarbonato de sódio), surfactante(s):

Água deionizada:	136,6 g
Compensador de bicarbonato de sódio	quantidades variadas
Abex 2020	14,4 g

[00096] B. Monômeros. Os monômeros foram escolhidos nestes exemplos em particular para manter um percentual constante de MAA, e uma relação constante entre MMA e BA, conforme o conteúdo de silano tenha sido variado. Foram empregados nos exemplos três e cinco moles percentuais do monômero de silano. Não existem limitações implícitas no processo. Para cada 100 gramas de monômeros, foram empregadas as seguintes relações, apresentadas para permitir que as quantidades percentuais fossem facilmente vistas.

Percentual em Moles (Peso) de silano desejado no copolímero			
	0% (0,0%)	3% (5,2%)	5% (8,5%)
Silano A-151	0 g	5,2 g	8,5 g
BA	32,5 g	30,8 g	29,7 g
MMA	66,0 g	62,5 g	60,3 g
MAA	1,5 g	1,5 g	1,5 g
Total	100 g	100 g	100 g

[00097] C. Iniciador

$(NH_4)S_2O_8$ 0,38 g (em 25 gramas de solução aquosa)

[00098] D. Compensador

[00099] $NaHCO_3$ - usado como uma solução aquosa a 6,25% (para o controle do pH em aproximadamente 7, somente)

[000100] Em comparação com os experimentos descritos nos exemplos 1-13, forma empregadas concentrações mais altas de silano. É mais difícil manter estáveis as concentrações mais altas no encapsulamento, mas os resultados dos exemplos 1-13 foram bons o suficiente para encorajar estes experimentos com níveis mais altos - 3 e 5 % em moles - contra os 1, 2 e 3 % em moles empregados nestes experimentos. Os níveis mais altos de silano tem o potencial de oferecer níveis de performance mais elevados na cobertura final ou no impermeabilizante preparado a partir do látex. Um aumento de 3% para 5% na concentração do silano tem o potencial de aumentar as reações de formação de gel, levando a parcas condições de armazenagem em prateleira devida a relação do quadrado das concentrações - isto é, de 25 a 9 - quase um aumento de três vezes. Assim,

a capacidade de incluir 5% de silano é um grande passo e resulta em uma grande alteração da formulação. Outras alterações menores em detalhes da formulação se tornarão aparente em se considerando o procedimento da síntese mostrado abaixo. Foi empregada uma temperatura mais alta, consistente com a iniciação térmica.

II. Síntese - exemplos 14-16

[000101] 1. Água deionizada (136,6 mL) foram adicionadas no frasco de reação de 800 mL com jaqueta, e 14,4 gramas do surfactante e 4 mL da solução de de bicarbonato de sódio (no caso para controlar o pH em aprox. 7) foram adicionados sob agitação suave. O conteúdo foi aquecido a 75º C com fluido de transferência térmica a temperatura constante na jaqueta ao mesmo tempo em que o frasco era purgado com N_2. A cobertura de N_2 foi mantida durante o procedimento.

[000102] 2. O silano e os monômeros acrílicos (125,2 gramas no total) foram misturados e transferidos para um funil de adição separado.

[000103] 3. A primeira parte do monômero e do iniciador foi adicionada ao frasco. Dez por cento da mistura de monômero preparada na etapa B (12,5 gramas) e 20% da solução do iniciador (5 mL) foram adicionados ao frasco de reação através de duas bombas separadas durante um período de tempo de cerca de um minuto. Foi comumente notada uma reação levemente exotérmica. A reação foi deixada reagir a uma temperatura de 75º C por 15 minutos enquanto era mantida uma boa agitação. A temperatura de reação foi mantida dentro de 2-3 graus dos 75º C para as etapas seguintes.

[000104] 4. O restante da mistura de monômero (112,7 gramas) e da solução do iniciador (20 mL) foram continuamente alimentados através de bombas separadas por um período de tempo de três horas.

[000105] 5. A mistura de reação foi deixada agitada por outros 30 minutos após os monômeros e o iniciador terem sido completamente adicionados.

[000106] 6. O látex foi deixado para resfriar até a temperatura ambiente. O pH foi ajustado para 7,5 empregando uma solução de hidróxido de amônio (<10% aquoso). O látex foi filtrado empregando uma tela de nylon de 200 mesh.

III. Resultados (para os Exemplos 14-16)

[000107] Os resultados são mostrados em duas tabelas, a tabela T-1 e a tabela T-2.

[000108] A tabela T1 é para os látices preparados com 5% em moles de viniltrietoxisilano. Esta tabela está separada nas seções T1-A, T1-B, etc. Estas apresentam as informações das sínteses, as informações iniciais dos testes em relação aos látices conforme preparados e as informações dos testes após um envelhecimento acelerado a 50º C por meio mês e por um mês.

[000109] A tabela T2 apresenta os dados obtidos a partir dos látices preparados com 3% em moles de viniltrietoxisilano. São mostrados os dados das sínteses e os resultados dos testes para os látices recém preparados; não existem dados relativos ao envelhecimento acelerado para este exemplo.

[000110] Tabela T-1: Com 5% em moles de silano, as amostras controladas de forma a manter um pH de 7 durante a polimerização (exemplos operacionais 14 e 15, de acordo com a invenção) continuam a fornecer uma performance aceitável em condições de cura ambiente após um mês a 50º C, simulando um ano à temperatura ambiente. Aqueles exemplos preparados com um pH de 3 a 4 são claramente inferiores (exemplos comparativos comp2 e comp3, não preparados de acordo com a invenção). Os exemplos comparativos que geraram um resultado pobre tinham 59 e 73% do álcool nos silanos, liberados pela hidrólise; os exemplos de boa realização tinham 25% e 30% do silano hidrolisado, conforme determinado pela medida do álcool liberado.

[000111] Tabela T-2: O exame dos dados na tabela T-2 a 3% em moles de silano mostra que a manutenção do pH em 5, contra em 3, durante a síntese, fornece um látex superior conforme preparado. A amostra preparada com um pH de 3 é de baixa qualidade conforme comparação; a amostra preparada com um pH de 5 gera bons resultados. As amostras comparativas que geraram resultados pobres tinham 65 e 77% do álcool nos silanos, liberado pela hidrólise; a amostra de boa realização tinha 24% do silano hidrolisado, conforme foi determinado através da medição do álcool liberado. Os dados desta tabela são também comparados com os exemplos para 5% em moles da tabela T-1, sendo que os dados mostram o benefício de se manter o pH próximo a 7 durante a síntese.

[000112] Nos exemplos 1-13, é mostrado que o nível desejado de hidrólise durante a síntese é acima de 10% e menor que cerca de 60% para a composição empregada, a qual

continha até 3% em moles de silano. Nos exemplos 14-16, as amostras que deram bons resultados foram hidrolisadas até cerca de 24 a 30%, conforme medido através da liberação de álcool; as amostras de performances pobres tinham cerca de 59 a 77% do silano hidrolisado, conforme determinado através do álcool liberado. É razoável que a concentração real de silano hidrolisado seja uma medida mais acurada da estabilidade e da performance do que a fração percentual da quantidade (variável) do silano presente. Em níveis mais altos do percentual de incorporação do silano, é necessária uma menor quantidade de hidrólise (como um percentual do silano presente) para se alcançar a mesma concentração absoluta desejável de silanois, quando comparada com o silano hidrolisável presente em um nível inferior. A concentração exata desejada de silanois não pode ser calculada de forma precisa, uma vez que existem muito poucas variáveis a serem consideradas para as condições de uso final.

[000113] Aplicações. Em uma forma de realização da invenção, um sistema coalescente apropriado para os látex silatados foi descoberto como sendo de 2% de éter de dipropileno glicol butila mais 4% de acetato de 2-(2-butoxietoxi)etil baseado no peso total do látex incluindo a água. A formulação pode ser aplicada sobre aço tratado com fosfato e zinco ou sobre termoplásticos (para a fabricação de um filme livre) até uma espessura seca de cerca de 1 mil (25 ∝m) e curada em condições ambientes ou sob temperatura elevada, durantes períodos variados.

[000114] Os látex sintetizados frescos foram deixados em temperatura ambiente por ao menos 24 horas, usualmente de 2 a 3 dias, e nunca por mais de 7 dias antes que as amostras tidas como "não envelhecidas" fossem testadas.

[000115] Uma pequena amostra de látex foi misturada com 2% de éter de dipropileno glicol butila contendo 4% de acetato de 2-(2-butoxietoxi)etil baseado no peso total do látex incluindo a água. Esta foi deixada em repouso por 30 minutos. Esta fois aplicada sobre um painel de aço fosfatado de forma a gerar um filme seco com uma espessura de aproximadamente 1 mil, através do uso de uma haste com fio enrolado (wire-would rod), número 24 (da The Gardner Company). Esta haste e cobertura aplica um filme úmido com ma espessura de aproximadamente 2,5 mils.

[000116] Foram testados os filmes de recobrimento após estes serem curados sob

condições ambientes por um certo tempo - normalmente 7 dias e 30 ou 40 dias. Em alguns casos, estes foram cozidos (queimados) a 120º C por 20 minutos antes de serem testados ou antes de uma nova cura ambiente, e então testados. O cozimento pode representar algumas condições de uso final nas quais o aquecimento é aceitável, e esta também causa uma cura mais acelerada (formação de uma rede de polímero contendo ligações cruzadas) que a cura ambiente. Isto é útil para uma compreensão dos limites teóricos de se e como a maior parte do sistema pode curar com a remoção da limitação da temperatura ambiente.

Caracterização dos Lates Acrílicos Silatados e das Propriedades das Coberturas

[000117] Conteúdo de Gel: Uma amostra pesado de forma acurada (± 0,1 mg) dos filmes de recobrimento foi colocada em ma fina gaiola de arame em um extrator Soxhlet, e extraída com um refluxo de acetona por 8 horas. A perda de peso da amostra de recobrimento foi medida de forma acurada, com o conteúdo de gel sendo calculado de acordo com:

Conteúdo de gel (%) = $(1- \Delta W/W_o) \times 100$

sendo que:

W_o é o peso inicial da amostra de recobrimento, e

ΔW é a perda de peso durante a extração com solvente.

[000118] Se o filme ficou quebradiço e fragmentado em pequenos pedaços, assim como nos filmes de sobre ligações cruzadas, o conteúdo de gel não pode ser medido uma vez que o filme foi incompletamente retido pela peneira. Este procedimento está baseado na norma ASTM D2765-95.

[000119] Resistência MEK: Ranhuras duplas de acordo com a norma ASTM D 4752-87, modificado para uma ranhura contínua até que o substrato ficasse exposto, mesmo que o número de ranhuras duplas fosse maior que o valor de 50, conforme especificado no método ASTM.

[000120] Testes Locais: Este teste foi realizado de acordo com a norma ISO 2812-1974. Uma peça de uma polegada quadrada de papel de filtro foi colocada sobre o filme. Oito gotas do solvente foram adicionadas e o filme recoberto por um vidro de relógio. No caso dos teste com acetona, o vidro de relógio foi removido após dois minutos e o filme foi

secado com um tecido de papel macio. O resultado foi valorado de 1 a 5, com 1 sendo completamente removido, 2 apresentando diversos pontos removidos, e 5 sendo sem efeito. No caso do MEK, o vidro de relógio foi removido após 30 minutos e a amostra observada sem a secagem.

[000121] Medida do álcool liberado pela hidrólise durante a síntese do látex ou após a finalização da síntese: um dispositivo de destilação tipo *trap-to-trap* (tipo de bandejas múltiplas) foi empregado para separar o látex sólido dos componentes voláteis. O dispositivo consistia de um frasco de 250 mL, um tubo receptor, e um tubo de conexão em U com uma bica de saída na dobra do tubo em U. O tamanho da amostra empregada era de 7 a 10 gramas, tipicamente 8 gramas. O procedimento de destilação incluía 4 etapas principais:

1. Pré congelamento: A amostra era congelada através da rotação do frasco vedado com a amostra em gelo seco. Uma cobertura fina congelada (concha) da amostra na parede do frasco se formou o que assegurou um fluxo de vapor eficiente da amostra para o condensador durante a destilação subseqüente. Isto acelerou notadamente a destilação devida a grande área superficial do látex congelado.

2. Congelamento Profundo: O frasco da amostra foi fixado ao dispositivo de destilação, e o frasco da amostra foi parcialmente imerso em nitrogênio líquido para um outro congelamento para a preparação da destilação tipo trap-to-trap. O sistema foi vedado em relação ao ar externo durante este procedimento.

3. Vácuo: O sistema de destilação foi evacuado através de uma bomba mecânica até uma pressão de aproximadamente 0,05 mmHg enquanto a amostra era mantida na temperatura do nitrogênio líquido.

4. Destilação: O sistema foi fechado (sob vácuo total) e o banho de nitrogênio líquido foi removido do frasco da amostra e movido para o tubo receptor. Conforme a amostra aquecia lentamente, os voláteis eram evaporados e eram condensados no tubo receptor gelado. A destilação foi considerada completa quando a amostra apresentava-se como um pó sólido branco e seco.

[000122] Um cromatógrafo a gás (Hewlett Packard 5890 série II) equipado com uma coluna capilar empacotado com um siloxano fenil/metil de ligação cruzada (DB5, Agilent) e

um detector FDI foi empregado para analisar as amostras destiladas. Formam empregadas as técnicas de espectrometria GC-MS para identificar as espécies separadas. Para se determinar quantitativamente o conteúdo de álcool nas amostras líquidas destiladas, uma quantidade pesada de 2,4-dioxano foi adicionada como um padrão interno após a destilação ter sido completada.

[000123] Apesar da invenção ter sido descrita como supra, podem ser feitas várias modificações para adaptar uma situação ou material em particular às técnicas da invenção, sem com isto escapar-se ao escopo essencial desta.

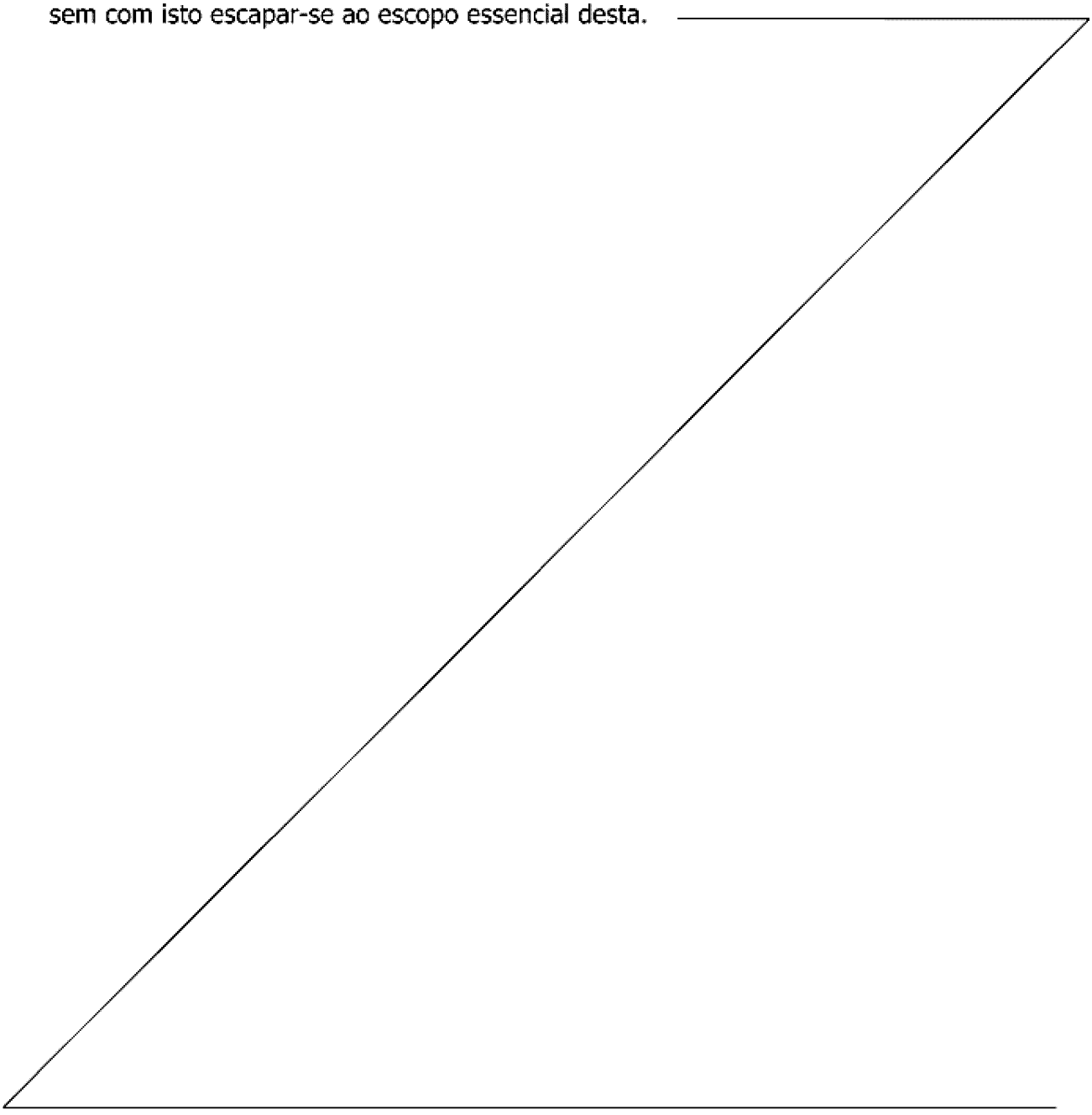

Tabela T-1 Características dos Látices de Acrílicos silatados preparados com um sistema de iniciação térmica

Tabela T1-A Síntese dos látices de silano a 5% em moles

Exemplo	Composição	Compensador	Compensador	Perfil de pH - pH medido no tempo T em minutos						Coágulo
	% em moles de silano	$NaHCO_3$ %peso	$NaHCO_3$ Gramas	T=0	T=15	T=75	T=135	T=195	T=195-225	% peso
Comp2	5% A151	0	0	-	4-5	4	4	3-4	-	1,2
Comp3	5% A151	0	0	-	4-5	4	4	3-4	-	2,4
14	5% A151	0,67	1	8-8,5	8,5	6,5	6,5	7	7	0,7
15	5% A151	0,67	1	8,5-9	7	7	7	7	7	1,8

Tabela T-1 Características dos Látices de Acrílicos silatados preparados com um sistema de iniciação térmica

Tabela T1-B Caracterização e resultado dos testes dos látices de silano a 5% em moles preparados frescos

Exemplo	Composição	Envelhecimento acelerado do SAL, a 50° C	Viscosidade, α	% ROH liberado	Ranhuras MEK	Teste local		Conteúdo de Gel
	% em moles de silano	Meses	cS		7 dias	Acetona 7 dias	MEK, 7 dias	%
Comp2	5% A151	0	35	73	25, 100, 25, 30, 160	4-5	1	Muito quebradiço
Comp3	5% A151	0	29	59	30, 75, 25, 40, 130	4-5	2	89,6 (quebradiço)
14	5% A151	0	31	25	80, 290, 430, 160	5	4	74,2
15	5% A151	0	30	30	140, 390, 470, 290	4-5	4	76,4

Tabela T-1 Características dos Látices de Acrílicos silatados preparados com um sistema de iniciação térmica

Tabela T1-C Resultados dos testes dos látices de silano a 5% em moles envelhecidos de meio mês a 50 graus Celsius sem cozimento

Exemplo	Composição	Envelhecimento acelerado do SAL, a 50° C	Viscosidade, ∝	% ROH liberado	Ranhuras MEK	Teste local		Conteúdo de Gel
	% em moles de silano	Meses	cS		7 dias	Acetona 7 dias	MEK, 7 dias	%
Comp2	5% A151	0,5	26	--	30, 30, 35	1	1	Muito quebradiço
Comp3	5% A151	0,5	79	60	35, 40, 35	4	1	Muito quebradiço
14	5% A151	0,5	21	29	55, 70, 70	5	1	83,1
15	5% A151	0,5	34	35	40, 60, 55, 90	4-5	1	83,5

Tabela T-1 Características dos Látices de Acrílicos silatados preparados com um sistema de iniciação térmica

Tabela T1-D Resultados dos testes dos látices de silano a 5% em moles envelhecidos durante um mês a 50 graus Celsius sem cozimento

Exemplo	Composição	Envelhecimento acelerado do SAL, a 50° C	Viscosidade, ∝	% ROH liberado	Ranhuras MEK	Teste local		Conteúdo de Gel
	% em moles de silano	Meses	cS		7 dias	Acetona 7 dias	MEK, 7 dias	%
Comp2	5% A151	1	ND*	--	30, 25, 23	1	1	Muito quebradiço
Comp3	5% A151	1	ND*					(gel)
14	5% A151	1	ND*	32	35, 70, 50	4	1	88
15	5% A151	1	ND*	38	60, 60	4	1	86,5

ND* Não determinado

Tabela T-2 Características dos Látices de Acrílicos silatados a 3% em moles preparados com um sistema de iniciação térmica

Tabela T2-A Síntese das condições para um látex a 3% em moles

Exemplo	Composição	Compensador	Compensador	Perfil de pH - pH medido no tempo T em minutos						Coágulo
	% em moles de silano	$NaHCO_3$ %peso	$NaHCO_3$ Gramas	T=0	T=15	T=75	T=135	T=195	T=195-225	% peso
Comp4	3% A-151	0	0	5	5	4	4	3	3	2,3
Comp5	3% A-151	0	0	5-4	4	4	4	4-3	3	1,3
16	3% A-151	0,13	0,2	8,5	6	5-5,5	5	5	5	1,3

Tabela T-2 Características dos Látices de Acrílicos silatados a 3% em moles preparados com um sistema de iniciação térmica

Tabela T2-B Resultados dos testes dos látices a 3% em moles preparados frescos sem cozimento

Exemplo	Composição	Envelhecimento acelerado do SAL, a 50° C	Viscosidade, α	% ROH liberado	Cozimento	Ranhuras MEK	Ranhuras MEK	Teste local		Conteúdo de Gel
	% em moles de silano	Meses	cS			7 dias	30 dias	Acetona 7 dias	MEK, 7 dias	%
Comp4	3% A-151	0	ND*	77	Nenhum	12	18	4-5	1	84,6 (quebradiço)
Comp5	3% A-151	0	ND*	65	nenhum	16	20	4-5	1	Muito quebradiço
16	3% A-151	0	ND*	24	nenhum	25	20, 20, 75	4-5	4-5	77,8

ND* Não determinado

Reivindicações

1. Processo para a preparação de uma composição de interpolímero de látex (meta)acrílico modificado de silano, **caracterizado** pelo fato de compreender adicionar continuamente ao menos uma parte de uma mistura compreendendo ao menos 0,5 por cento em moles de um silano de vinila compreendendo grupos alcóxi hidrolisáveis, e até 99,5 por cento em moles de um monômero (meta)acrílico em água e um surfactante, em um frasco de reação, no qual dita adição é conduzida na presença de um iniciador de polimerização e de um compensador suficiente para manter o pH da reação dentro de um nível de ao menos 6 durante a reação, enquanto que simultaneamente hidrolisando de 10 a 60% dos grupos hidrolisáveis do silano de vinila.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato no qual o iniciador de reação é um iniciador redox.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato no qual o iniciador de reação é um iniciador térmico.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato no qual o iniciador de reação é selecionado do grupo que consiste de compostos peróxido, azo; persulfatos inorgânicos; paracetato de t-butila; peroxicarbonato de isopropila; persulfato-bisulfito; clorato-bisulfito, peróxido-ferro, persulfato-mercaptan, e combinações destes.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato no qual o silano de vinila compreendendo grupos hidrolisáveis é selecionado do grupo que consiste de viniltrietoxisilano e vinilmetildietoxisilano, e o monômero (meta)acrílico é selecionado do grupo que consiste de metacrilato de metila, acrilato de butila, ácido metacrílico, e misturas destes.

6. Processo, de acordo com uma qualquer dentre as reivindicações de 1 a 5, **caracterizado** pelo fato no qual o compensador é o bicarbonato de sódio empregado com um nível de 0,4% a 0,7% da fase aquosa, e ao menos um polímero orgânico de vinila é o acetato de vinila.

7. Processo, de acordo com uma qualquer dentre as reivindicações de 1 a 6, **caracterizado** pelo fato no qual a mistura ainda compreende até 20% em peso de ao menos um polímero orgânico de vinila.

8. Composição de interpolímero de látex (meta)acrílico modificado de silano, preparada através de um processo **caracterizada** pelo fato de compreender adicionar continuamente ao menos uma parte de uma mistura compreendendo ao menos 0,5 por cento em moles de um silano de vinila compreendendo grupos hidrolisáveis, e até 99,5 por cento em moles de um monômero (meta)acrílico em água e um surfactante, em um frasco de reação,

na qual dita adição é conduzida na presença de um iniciador de polimerização e de um compensador suficiente para manter o pH da reação dentro de um nível de ao menos 6 durante a reação, enquanto que simultaneamente hidrolisando de 10 a 60% dos grupos hidrolisáveis do silano de vinila.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada** pelo fato na qual o silano de vinila é selecionado do grupo que consiste de viniltrietoxisilano e vinilmetildietoxisilano;

o monômero (meta)acrílico é selecionado do grupo que consiste de metacrilato de metila, acrilato de butila, ácido metacrílico, e misturas destes;

o compensador é o bicarbonato de sódio, que é empregado com um nível de 0,4% a 0,7% da fase aquosa; e

a mistura ainda compreendendo até 20% em peso de ao menos um polímero orgânico de vinila.

10. Composição de interpolímero **caracterizada** pelo fato de compreender:

ao menos 0,5 por cento em moles de um meio vinilalcoxisilano no qual de 10 a 60% dos grupos alcoxi tenham sido hidrolisados; e

correspondentemente,

até 99,5 por cento em moles de ao menos um meio (meta)acrílico selecionado do grupo que consiste de metacrilato de metila, acrilato de butila, ácido metacrílico, e misturas destes.

11. Composição, de acordo com uma qualquer dentre as reivindicações de 8 a 10, **caracterizada** pelo fato na qual dita composição é estável em prateleira por ao menos seis meses à temperatura ambiente.

Resumo

PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE INTERPOLÍMERO DE LÁTEX (META)ACRÍLICO MODIFICADO DE SILANO E COMPOSIÇÃO DE INTERPOLÍMERO DE LÁTEX (META)ACRÍLICO MODIFICADO DE SILANO

É aqui descrito um processo para a preparação de uma composição de interpolímero de látex (meta)acrílico modificado de silano, em pacote único e estável em prateleira, compreendendo adicionar continuamente ao menos uma parte de uma mistura compreendendo ao menos 0,5 por cento em moles de um silano de vinila compreendendo grupos hidrolisáveis, e até 99,5 por cento em moles de um monômero (meta)acrílico em água e um surfactante, em um frasco de reação, sendo que a dita adição é conduzida na presença de um iniciador de polimerização e de um compensador suficiente para manter o pH da reação dentro de um nível de ao menos 6 durante a reação, enquanto que simultaneamente hidrolisando cerca de 10 a cerca de 60% dos grupos hidrolisáveis do silano de vinila.